

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200153

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 77/06	L Q W	9286-4 J		
C 0 8 K 3/34	K K T	7242-4 J		
7/02	K L C	7242-4 J		
F 2 1 V 7/22		Z 6908-3K		

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-566	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成5年(1993)1月6日	(72)発明者	西嶋 清明 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝 人株式会社相模原研究センター内
		(72)発明者	弘中 克彦 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝 人株式会社相模原研究センター内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物及びそれからなる照明用リフレクター

(57)【要約】

【目的】 照明用リフレクターに供し得る表面性、機械的強度、耐熱性、低反り性が良好で、しかも熱膨脹率が小さいポリアミド樹脂組成物の開発。

【構成】 ナイロン46樹脂及びメタキシリレンジアミンと脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂からなる混合物に、粉末状強化材及び繊維状強化材を配合した組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A1) ナイロン46樹脂60～95重量%及び(A2) キシリレンジアミンと α , ω -直鎖脂肪酸二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂40～5重量%からなるポリアミド樹脂混合体100重量部に対し、(B) 粉末状強化材15～75重量部及び(C) 繊維状強化材0～10重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 (A2) 成分がm-キシリレンジアミンとアジピン酸より得られるポリアミド樹脂である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。 10

【請求項3】 粉末状強化材が焼成カオリン、ワラストナイト、タルク及びガラスフレークより選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3に記載のポリアミド樹脂組成物からなる照明用リフレクター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は優れた表面性、機械的強度、耐熱性を有すると共に、反りが少なくしかも線膨脹係数が小さいポリアミド樹脂組成物及びそれからなる照明用リフレクターに関する。 20

【0002】

【従来の技術】 近年、省エネルギー、環境汚染防止の立場から自動車部品の軽量化、リサイクル使用の必要性が増大し、これを実現する手段として各種部品の熱可塑性樹脂による樹脂化が検討されている。この対象の一つとして自動車部品(ヘッドライト、フォグラмпなど)用リフレクターがあり、従来の金属製またはBMC製部品を樹脂化すべく検討がすすめられている。この用途では光の反射のため、成形後アンダーコート剤を表面に塗布・乾燥しアルミニウムを蒸着するが、優れた蒸着鏡面を得るためには成形品表面の平滑性が優れている必要がある。またランプ点灯時、成形品の温度が上昇しても光線の方向性を維持するためには、荷重撓み温度(HDT)が高く耐熱性に優れるのみならず、反りが小さくしかも線膨脹係数が小さいことが必要である。

【0003】 リフレクターの樹脂化を目指して多くの熱可塑性樹脂が検討されてきたが、上記のような厳しい条件を克服できるものがないため、依然としてBMC製や金属製部品が使用されている。 30

【0004】

【発明の目的】 本発明は上述の事情を背景としてなされたものであり、その目的は優れた表面性、機械的強度、耐熱性を有すると共に、反りが少なくしかも線膨脹係数が小さいポリアミド樹脂組成物及びそれからなる照明用リフレクターを提供することにある。

【0005】

【発明の構成】 本発明者らはナイロン46樹脂に固有の 50

優れた耐熱性、機械的強度、成形性を保持したまま、良好な表面性、低反り性、低線膨脹性を付与するため鋭意研究した結果、本発明に到達した。

【0006】 本発明は、(A1) ナイロン46樹脂60～95重量%及び(A2) キシリレンジアミンと α , ω -直鎖脂肪酸二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂40～5重量%からなるポリアミド樹脂混合体100重量部に対し、(B) 粉末状強化材15～75重量部及び(C) 繊維状強化材0～10重量部を配合してなるポリアミド樹脂組成物、並びにその樹脂組成物よりなる照明用リフレクターである。

【0007】 以下本発明を詳述する。

【0008】 本発明の照明用リフレクターとは、光源から発する光を所定の範囲、方向に効率的に反射するものであり、具体的な例としては店舗照明等の一般室内照明用リフレクター及びヘッドライトやフォグラмп等の自動車部品用のリフレクターが挙げられる。なかでも高度の表面平滑性、耐熱性、光線の方向安定性を必要とする自動車部品に適用した場合、本組成物の特徴が最も効果的に発現する。

【0009】 本発明に用いられる(A1) 成分のナイロン46樹脂とは、酸成分としてアジピン酸またはその機能誘導体を用い、アミン成分としてテトラメチレンジアミンまたはその機能誘導体を用いて縮合反応により得られるポリアミドを主たる対象とするが、そのアジピン酸成分またはテトラメチレンジアミン成分の一部を他の共重合成分で置き換えたものでもよい。

【0010】 ナイロン46樹脂の好ましい態様は特開昭56-149430号公報および特開昭56-149431号公報に記載されている。

【0011】 本発明で用いられるナイロン46樹脂は、m-クレゾールを用い35℃で測定した時の固有粘度が0.80～1.90、更には0.90～1.50の範囲にあることが望ましい。1.90を超える固有粘度のナイロン46樹脂を用いた場合には成形の際における流動性が悪く、得られる成形品の外観の光沢が失われるのみならず、その機械特性、熱特性のパラツキが大きくなるため好ましくない。一方0.80よりも低い固有粘度では、成形品の機械的強度が小さくなる欠点を生ずる。

【0012】 本発明に用いられる(A2) 成分のキシリレンジアミンと α , ω -直鎖脂肪酸二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂とは、m-キシリレンジアミン単独、またはm-キシリレンジアミン60重量%以上とp-キシリレンジアミン40重量%以下とからなるキシリレンジアミン混合物と、 α , ω -直鎖脂肪酸二塩基酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂であり、 α , ω -直鎖脂肪酸二塩基酸としては、炭素数6～12のもの、例えばアジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等が適当である。なかでもm-キシリレンジアミンとアジピン

酸よりなるポリアミドが、本発明の効果を発現するには最も好ましい。これらのポリアミドはナイロン 4 6 より結晶性が低く、表面を改良する効果がある上に、剛性の向上効果および低反り化効果が顕著であり、しかも成形性を損なうことがない。

【0013】本発明における (A1) 及び (A2) 成分の割合は、重量%比で 90~95 : 40~5 である。

(A2) 成分はナイロン 4 6 の優れた耐熱性、成形性を保持したまま、良表面性、低反り性を付与し、線膨脹係数を低くするための必須成分であり、その割合が 5 重量%未満の場合には成形外観及び線膨脹係数の改良効果は小さく、一方 40 重量%を超える場合には成形外観及び線膨脹係数は改善されるものの荷重撓み温度で表わされる耐熱性が低下してしまうので好ましくなく、更にナイロン 4 6 と融点の異なる成分が多量に含まれるため押出が困難となる。

【0014】本発明に用いる (B) 成分の粉末状強化材としては、カオリン、ワラストナイト、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラスフレークなどが例示できる。これらの粉末状強化材のなかでは珪酸塩系のものが好ましく、特に焼成カオリン、ワラストナイト、タルクが有効である。さらにこれらの粉末状強化材はアミノシランのようなシラン化合物を中心とするカップリング剤で表面処理されていてもよい。かかる (B) 成分の配合量は、ナイロン 4 6 樹脂及びキシリレンジアミンと α , ω -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂からなるポリアミド樹脂混合体 (A) 100 重量部に対し 15~75 重量部である。配合量が 15 重量部未満の場合には成形品が必要とする HDT、機械的強度が得られず、また線膨脹係数の低下も不充分である。一方 75 重量部を超える場合には、平滑性が低下し表面性が悪くなる。

【0015】本発明に用いる (C) 成分の繊維状強化材としては、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ボロンウィスカーなどが例示でき、これら 2 種以上を組み合わせ使用することもできる。これらの繊維状強化材のなかでは特にガラス繊維による強化が好ましく、ガラス繊維としては一般に樹脂の強化用に用いられるものなら特に限定はない。例えば短繊維状のチョップドストランドやミルドファイバーがその例であり、これらは集束剤 (例えばポリウレタン系、ポリ酢酸ビニル系集束剤等)、カップリング剤 (例えばシラン化合物、ボラン化合物等)、その他の表面処理剤で被覆されていてもよい。かかる (C) 成分の配合量は、ポリアミド樹脂混合体 (A) 100 重量部に対し、0~10 重量部である。10 重量部を超える場合には線膨脹係数は改善されるものの表面平滑性が悪くなり好ましくない。

【0016】本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて顔料その他の配合剤をその発現量添加してもよ

い。このような配合剤としては、熱安定剤、着色剤、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤などが挙げられる。

【0017】本発明のポリアミド樹脂組成物は、各構成成分を熔融状態に維持しながら充填材を配合するなどの方法により調製することができる。この際、押出機、ニーダーなどを用いることができる。またこのようにして作られた成形用組成物は、充分乾燥された状態に保って、通常の熔融成形法例えば射出成形法、押出成形法などにより成形に供される。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述する。なお、実施例中の各種特性の測定は以下の方法による。

(1) 静的強度：引張試験—ASTM D—638 に準拠。

曲げ試験—ASTM D—790 に準拠。

(2) 荷重撓み温度：ASTM D—648 により荷重 264 Psi、試験片厚み 1/4 インチにて測定。

(3) 線膨脹係数：方向性を知るため、フィルムゲートにより 3mm 厚みの平板を成形し、流れ方向 (MD)、直角方向 (TD) の試験片を切り出し、Du Pont 社 TMA 2940 により測定 (JIS K7197 に準拠)。

(4) 光沢度：成形した平板の 60 度鏡面光沢度を村上色彩技術研究所デジタル変角光沢計 GM—3D により測定 (JIS K7105 に準拠)。

(5) 表面平滑性：成形した平板に 1 液型アンダーコート剤 (VB 藤倉化成製) をスプレーガンで塗布し、230℃で 30 分間乾燥後、アルミ蒸着を実施。蒸着面の表面状態を以下の評価基準により目視評価する。

評価基準

A：蛍光灯を写した時、境界が鮮明に写る (ガラス鏡面と同等)

B：蛍光灯を写した時、境界の鮮明性が A よりやや劣る

C：蛍光灯を写した時、境界が線状に識別できるが滲みが出る

D：蛍光灯を写した時、境界がぼやけて不明確になる

(6) 固有粘度：m-クレゾール溶液中 35℃にて測定。

【0019】

【実施例 1~8 及び比較例 1~5】固有粘度 1.20 のナイロン 4 6 樹脂 (STANYL, オランダ国 DSM 社製)、固有粘度 1.30 のナイロン MXD 6 (m-キシリレンジアミンとアジピン酸の塩よりオートクレープを用いて通常の方法により重合したもの)、焼成カオリン (トランスリンク 445, 米国エンゲルハルト社製)、ワラストナイト (CHC—62N—10, 林化成製)、ガラスフレーク (REEG—101, 日本硝子繊維 (株) 製)、タルク (ミクロンホワイト 5000A, 林化成製) 及び長さ 3mm のチョップドストランドカットガ

ラス繊維（日本電気硝子（株）製）を表1、表2の配合組成でベント付き二軸押出機（日本製鋼所製、TEX44）にて310℃で押出し、ペレットを得た。なおこの際、ガラス繊維はサイドフィードとした。またポリアミドはいずれも配合に先立ち110℃、10 Torrの減圧下で8時間以上乾燥し、水分を0.1%以下とした。さらにこのペレットを射出成形機（東芝機械製、IS75E）を用いてシリンダー温度280～310℃、射出圧力1.000kg/cm²、保圧600kg/cm²、金型温度120℃の条件で特性測定用のテストピース及び平板を10 成形した。このテストピースを使用して、静的強度、荷重撓み温度、線膨脹係数、光沢度を測定し、外観を観察した。これらの結果を併せて表1、表2に示した。

【0020】表1から明らかな如く、ナイロンMXD6がない場合（比較例1）は表面平滑性が不良であり、線膨脹係数も大きい。一方、多すぎる場合（比較例2）はHDTが低くなる。また、焼成カオリンで代表される粉末状強化材の量が少ない場合（比較例3）は、HDTが低く機械的強度も不十分であり、一方多すぎる場合（比較例4）は表面性が悪化する。特にガラス繊維の量が多すぎる場合（比較例5）は表面性の悪化が顕著である。

【0021】これらの比較例に対し実施例1～8では高い強度、HDTを有し、線膨脹係数も低く、表面性に優れた組成物を得ることができた。

【0022】

【表1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3	実施例4
A ポリアミド樹脂組成物	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
(1) ナイロン46	100	90	80	70	55	70	70
(2) ナイロンMXD6	0	10	20	30	45	30	30
B 粉末状強化材	(25)	(25)	(25)	(25)	(25)	(10)	(67)
(3) 焼成カオリン	100	100	100	100	100	100	100
(4) ワストナイト	0	0	0	0	0	0	0
(5) タルク	0	0	0	0	0	0	0
(6) ガラスフレークス	0	0	0	0	0	0	0
C 繊維状強化材	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
(7) ガラス繊維	0	0	0	0	0	0	0
引張強度 MPa	94	106	108	109	110	105	111
曲げ強度 MPa	140	150	155	159	160	150	158
曲げ弾性率 MPa	4000	4030	4300	4620	4710	3800	6340
HDT °C	238	160	130	110	80	92	203
線膨脹係数 MD	8.2	7.5	6.6	5.8	5.5	6.4	4.3
($\times 10^{-5}$ cm/cm°C)	10.8	9.4	8.0	6.5	6.2	7.1	4.8
光沢度 %	57.2	66.0	73.3	88.2	93.0	94.0	77.4
表面平滑性	C	B	B	A	A	A	B

【0023】

【表2】

	比較例4	実施例5	比較例5	実施例6	実施例7	実施例8
A ポリアミド樹脂組成物	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
(1) ナイロン46	70	70	70	80	80	70
(2) ナイロンMXD6	30	30	30	20	20	30
B 粉末状強化材	(82)	(58)	(50)	(25)	(25)	(58)
(3) 焼成カオリン	100	100	100	0	0	0
(4) ワストナイト	0	0	0	100	0	0
(5) タルク	0	0	0	0	100	0
(6) ガラスフレークス	0	0	0	0	0	100
C 繊維状強化材	(0)	(8)	(17)	(0)	(0)	(8)
(7) ガラス繊維	0	100	100	0	0	100
引張強度 MPa	112	124	122	104	102	105
曲げ強度 MPa	160	197	184	148	143	170
曲げ弾性率 MPa	7020	7640	7660	4250	3740	7420
HDT ℃	250	210	262	128	165	209
線膨張係数 MD	4.2	4.2	3.0	6.4	6.5	4.4
($\times 10^{-5}$ cm/cm℃)	4.6	4.5	4.8	7.8	7.6	4.6
光沢度 %	58.0	78.0	57.0	64.0	61.0	72.0
表面平滑性	C	B	D	B	B	B

【0024】

【実施例9】実施例3の配合組成のペレットを使用し、射出成形機（日本製鋼所製、J450E）を用いて、シリンダー温度270～300℃、射出圧力900kg/cm²、保圧500kg/cm²、金型温度120℃の条件でヘッドランプリフレクターを成形した。全サイクル60秒

間で支障なく成形でき優れた成形性を示した。表面性は良好で、アンダーコート剤を塗布・乾燥後、アルミニウムを蒸着したところ、表面平滑性は良好でBランクであった。また、このリフレクターをヘッドランプに組み込み照射テストをしたところ、経時昇温に伴う光線のブレはほとんどなく良好な結果を得た。